

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **81106338.7**

(51) Int. Cl.³: **C 25 D 3/48**
C 25 D 15/02

(22) Anmeldetag: **14.08.81**

(30) Priorität: **28.08.80 DE 3032469**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.03.82 Patentblatt 82/10

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH FR GB IT LI SE

(71) Anmelder: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT Berlin**
und München
Postfach 22 02 61
D-8000 München 22(DE)

(72) Erfinder: **Behringer, Georg**
Brünsterstrasse 16
D-8501 Rosstal/Clarsbach(DE)

(72) Erfinder: **Laub, Hans, Dr.**
Rankestrasse 3
D-8500 Nürnberg(DE)

(54) **Cyanidische Goldbäder und Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Feststoffschmiermittel-haltigen Gold-Dispersionsüberzügen und seine Anwendung.**

(57) Zur Herstellung von galvanischen Feststoffschmiermittel-haltigen Gold-Dispersionsüberzügen werden cyanidische saure oder basische glanzmittelhaltige Goldbäder verwendet, die 10-200 g/l eines feinkörnigen Feststoffschmiermittels, insbesondere Graphit, und 1-30 g/l mindestens eines im wäßrigen Bad löslichen Isoalkylsulfats enthalten. Die Gold/Graphit-Dispersionsüberzüge sind insbesondere als Kontaktschichten beispielsweise in Relais und Steckverbindern geeignet.

EP 0 046 912 A1

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
Berlin und München

Unser Zeichen
VPA 80 P 7 5 5 8 E

- 5 Cyanidische Goldbäder und Verfahren zur galvanischen
Abscheidung von Feststoffschmiermittel-haltigen
Gold-Dispersionsüberzügen und seine Anwendung

Die Erfindung betrifft cyanidische, Glanzzusätze ent-
haltende, alkalische und saure Goldbäder zur galva-
nischen Abscheidung von Feststoffschmiermittel enthal-
tenden Gold-Dispersionsüberzügen.

Mechanisch beanspruchte Kontaktteile, z.B. an Steckver-
bindern oder Relais werden vielfach vergoldet, um die
an sie gestellten Anforderungen hinsichtlich Korrosions-
beständigkeit und Verschleißfestigkeit zu erfüllen.

Galvanische Goldbäder bzw. alkalische Goldbäder be-
stehend aus Kaliumgoldcyanid ($K[Au(CN)_2]$), Kaliumcyanid
(KCN), Dinatriumphosphat (Na_2HPO_4) unter Zusatz von
Kaliumsilbercyanid, $K[Ag(CN)_2]$ als Glanzzusatz oder
saure Gold-Kobaltbäder, bestehend beispielsweise aus
Kaliumgoldcyanid, Kobaltsulfat ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$), Kalium-
citrat und Citronensäure, wobei das Kobaltsalz als
Glanzzusatz wirkt, sind bekannt. Bei sauren Goldbädern
können an Stelle von Citronensäure auch andere organi-
sche Säuren, und zwar aliphatische Carbonsäuren oder
Oxycarbonsäuren bzw. deren Alkalisalze wie Weinsäure,
Essigsäure oder Malonsäure als Puffer- bzw. Leitsalze
verwendet werden. Aus solchen Bädern abgeschiedene
Goldschichten und auch sogenannte Hartgoldüberzüge sind
aber für Kontaktteile noch nicht hinreichend ver-
schleißbeständig. Ein Auftragen von Gold in höheren
Schichtdicken scheidet meist aus Kostengründen aus.
Andererseits sind Goldüberzüge für manche technische
Zwecke unerlässlich, beispielsweise für Kontakte der

Td 2 Dm / 26.8.1980



Schwachstromtechnik. Man hat so versucht, die Verschleißbeständigkeit von Goldüberzügen durch Mitabscheidung von anderen Metallen, beispielsweise Kobalt oder Nickel (Legierungsüberzüge) zu verbessern.

5

Es ist bekannt, daß der Verschleiß von mechanisch, z.B. durch Reibung beanspruchten Oberflächenschichten durch Graphit herabgesetzt werden kann. Aus einem von Löffler, D., in Galvanotechnik (65) 1974, Nr. 5, S.360, veröffentlichten Aufsatz sind graphithaltige Nickel- und Eisenüberzüge bekannt. Diese Nickel- bzw. Eisendispersionsüberzüge sind galvanisch erzeugte Metallüberzüge, die eine nichtmetallische Phase in feiner, möglichst gleichmäßiger Verteilung, hier Graphit, enthalten und aus sauren Bädern abgeschieden werden. Auch für galvanisch abgeschiedene Silberschichten ist bekannt, daß durch Graphiteinlagerung die Abriebbeständigkeit erhöht werden kann. (DE-PS 25 43 082).

20 Aufgabe der Erfindung ist es, unter Verwendung von konventionellen Goldbädern Überzüge mit erhöhter Verschleißbeständigkeit (verbessertem Abriebverhalten) und hoher Korrosionsbeständigkeit auf galvanischem Wege zu erreichen. Die Schichten sollen für mechanisch stark beanspruchte Kontaktteile z.B. an Steckverbindern und Relais auch bei Schwachstrom einsetzbar sein.

Diese Aufgabe wird gelöst mit alkalischen oder sauren Glanzzusätze enthaltenden Goldbädern, die erfindungsgemäß 10-200 g/l eines feinkörnigen Feststoffschmiermittels und 1-30 g/l, vorzugsweise 5-15 g/l, mindestens eines in sauren und alkalischen wäßrigen Goldbädern löslichen Isoalkylsulfats enthalten. Ein Zusatz von 50-150 g/l an feinkörnigem Feststoffschmiermittel hat sich als besonders günstig erwiesen.

Aus erfindungsgemäßen Goldbädern auf galvanischem Wege

- erhaltene Feststoffschmiermittel-haltige Überzüge sind gleichmäßig, blank, glatt und porenfrei. Bei Kontakten ist der Verschleiß gegenüber herkömmlichen Kontakten stark herabgesetzt und damit ihre Lebensdauer und
- 5 Qualität verbessert bei wesentlicher Goldeinsparung. Das Feststoffschmiermittel, beispielsweise Graphit, liegt im Gold-Graphit-Dispersionsüberzug in außerordentlich feiner und gleichmäßiger Verteilung vor. Der Graphitgehalt der Überzüge kann je nach Verwendungszweck
- 10 0,1-5 Gew.% betragen. Solche Gold-Graphit-Dispersionsüberzüge zeigten gegenüber reinen Goldschichten eine wesentlich erhöhte Verschleißbeständigkeit bei stark verminderter Klebneigung.
- 15 Die hervorragende Verschleißbeständigkeit von Goldüberzügen bei Verwendung von Graphit als Feststoffschmiermittel geht aus Verschleißversuchen hervor. Die Reibungszahl ^{*)} von Gold/Graphitschichten für verschiedene Reibpartner beträgt in der Regel $\leq 0,25$, im
- 20 Vergleich dazu liegt sie bei Reingold jedoch um 1,5, zum Teil sogar darüber. Sie beträgt also mindestens das 6fache. Dauerschaltversuche an Relais, die mit Gold bzw. Gold/Graphitkontakten ausgerüstet waren, ergaben, daß die Klebneigung von Goldschichten durch Graphiteinbau sehr stark vermindert werden kann.
- 25

Geeignete Feststoffschmiermittel sind z.B. Sulfide und Selenide von Molybdän, Wolfram, Niob und Tantal. Die Korngröße ist $\leq 0,1-5 \mu\text{m}$.

^{*)} Unter Reibungszahl μ versteht man bei Reibversuchen (hin- und hergehende Relativbewegung einer zu prüfenden Oberfläche, z.B. Gold/Graphit, und eines Reibpartners, z.B. eines Kontaktniets aus Silber/Palladium) das Verhältnis von Abzugskraft F_R und Normalkraft F_N (Belastung).

Besonders geeignete Isoalkylsulfate entsprechen der allgemeinen Formel



10 worin R_1 ein gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest (allgemeine Formel C_nH_{2n}) mit 3-20 C-Atomen, vorzugsweise 5-12 C-Atomen und R_2 ein gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest (allgemeine Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) mit 1-10 C-Atomen, vorzugsweise 1-4 C-Atomen sein kann. Me bedeutet ein Alkalimetall, vorzugsweise Natrium.

15 Geeignete Isoalkylsulfate sind z.B.

2-Methyl-pentylsulfat	$\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{CH}_3)\text{OSO}_3\text{Na}$
2-Äthyl-hexylsulfat	$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OSO}_3\text{Na}$
2-Äthyl-heptylsulfat	$\text{C}_7\text{H}_{14}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OSO}_3\text{Na}$
2-Propyl-laurylsulfat	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{OSO}_3\text{Na}$

20

Zur Herstellung von Feststoffschmiermittel-haltigen Gold-Dispersionsüberzügen gemäß der Erfindung werden konventionelle Glanzmittel enthaltende alkalische oder saure Goldbäder mit 10-200 g/l, vorzugsweise 50-150 g/l, eines feinkörnigen Feststoffschmiermittels und 1-30 g/l, vorzugsweise 5-15 g/l, mindestens eines in sauren und alkalischen, wäßrigen Goldbädern löslichen Isoalkylsulfats versetzt und bei einer Temperatur von 20-70°C und einer Stromdichte von 0,2-40 A/dm² unter starker Badbewegung betrieben. Die aus einem Bad gemäß der Erfindung erhaltenen Feststoffschmiermittel-haltigen Gold-Dispersionsüberzüge können nach entsprechender Vorbehandlung in der Regel über Nickelschichten auf beliebigen Grundmetallen abgeschieden werden. Bevorzugte Grundmetalle sind

35 Kupfer und Kupferlegierungen.

Goldüberzüge gemäß der Erfindung finden viel als Kontakt-

schichten Verwendung. Sie können z.B. für Relaiskontakte an Steckverbindern, Schleifringkontakten eingesetzt werden.

- 5 Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

- Gegenstände aus Metall, z.B. elektrische Kontakte, deren
- 10 Oberfläche einer Verschleißbeanspruchung unterworfen werden soll, wurden nach einer in der Galvanotechnik üblichen Vorbehandlung und dem Aufbringen einer Nickel-zwischenschicht in einem Elektrolyten folgender Zusammensetzung mit einem Gold/Graphit-Dispersionsüberzug
- 15 beschichtet.
- | | | | |
|--------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------|
| Kaliumgoldcyanid | $K[Au(CN)_2]$ | 12 g/l | (8,5 g/l Au) |
| Kaliumcyanid | KCN | 35 g/l | |
| Dinatriumphosphat | Na_2HPO_4 | 10 g/l | |
| Kaliumsilbercyanid | $K[Ag(CN)_2]$ | 0,5-1 g/l | |
| 20 2-Methyl-pentylsulfat | $C_5H_{10}(CH_3)OSO_3Na$ | 15 g/l | |
| Graphit (0,1-1 μm) | | 80 g/l | |
| pH-Wert | | 11,5 | |
| Temperatur | | 20-25°C | |
| Stromdichte | | 0,4 A/dm ² | |
| 25 Schichtdicke | | 2 μm | |
| Graphitgehalt d.Überzugs | | 0,66 Gew.% | |

Beispiel 2

- Gegenstände aus Metall, z.B. elektrische Kontakte, deren
- 30 Oberfläche einer Verschleißbeanspruchung unterworfen werden soll, wurden nach einer in der Galvanotechnik üblichen Vorbehandlung und dem Aufbringen einer Nickel-zwischenschicht in einem Elektrolyten folgender Zusammensetzung mit einem Gold/Graphit-Dispersionsüberzug
- 35 beschichtet.

-6- VPA 80 P 75 58 E

Kaliumgoldcyanid	$K[Au(CN)_2]$	24 g/l	(17 g/l Au)
Kaliumcitrat	$C_6H_5K_3O_7 \cdot H_2O$	60 g/l	
Citronensäure	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	60 g/l	
Kobaltsulfat	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	0,6 g/l	
5 2-Äthyl-heptylsulfat	$C_7H_{14}(C_2H_5)OSO_3Na$	10 g/l	
Graphit (0,1-1 μm)		100 g/l	
pH-Wert		3,8-4,5	
Temperatur		35°C	
Stromdichte		3 A/dm ²	
10 Schichtdicke		3 μm	
Graphitgehalt d.Überzugs		1,1 Gew.%	

Beispiel 3

- Gegenstände aus Metall, z.B. elektrische Kontakte, deren
- 15 Oberfläche einer Verschleißbeanspruchung unterworfen werden sollen, wurden nach einer in der Galvanotechnik üblichen Vorbehandlung und dem Aufbringen einer Nickel-zwischenschicht in einem Elektrolyten folgender Zusammensetzung mit einem Gold/Graphit-Dispersionsüberzug be-
- 20 schichtet.

Kaliumgoldcyanid	$K[Au(CN)_2]$	24 g/l	(17 g/l Au)
Kaliumcitrat	$C_6H_5K_3O_7 \cdot H_2O$	60 g/l	
Citronensäure	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	60 g/l	
Kobaltsulfat	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	0,6 g/l	
25 2-Propyl-laurylsulfat	$C_{12}H_{24}(C_3H_7)OSO_3Na$	20 g/l	
Graphit (0,1-5 μm)		150 g/l	
pH-Wert		4	
Temperatur		35°C	
Stromdichte		2 A/dm ²	
30 Schichtdicke		10 μm	
Graphitgehalt d.Überzugs		2 Gew.%	

Beispiel 4

- Gegenstände aus Metall, z.B. elektrische Kontakte, deren
- 35 Oberfläche einer Verschleißbeanspruchung unterworfen werden soll, wurden nach einer in der Galvanotechnik

üblichen Vorbehandlung und dem Aufbringen einer Nickel-zwischenschicht in einem Elektrolyten folgender Zusammensetzung mit einem Gold/Molybdänsulfid-Dispersionsüberzug beschichtet.

- | | | | |
|----|---------------------------------|----------------------------|---------------------|
| 5 | Kaliumgoldcyanid | $K[Au(CN)_2]$ | 12 g/l (8,5 g/l Au) |
| | Kaliumcyanid | KCN | 35 g/l |
| | Dinatriumphosphat | Na_2HPO_4 | 10 g/l |
| | Kaliumsilbercyanid | $K[Ag(CN)_2]$ | 0,5-1 g/l |
| | 2-Äthyl-heptylsulfat | $C_7H_{14}(C_2H_5)OSO_3Na$ | 10 g/l |
| 10 | Molybdänsulfid (0,1-1 μm) | | 25 g/l |
| | pH-Wert | 11,5 | |
| | Temperatur | 20-25°C | |
| | Stromdichte | 0,4 A/dm ² | |
| | Schichtdicke | 2,5 μm | |
| 15 | Molybdänsulfidgehalt | 0,95 Gew.% | |
| | des Überzugs | | |

8 Patentansprüche
0 Figuren

Patentansprüche

1. Cyanidische Glanzzusätze enthaltende, alkalische und saure Goldbäder zur galvanischen Abscheidung von
- 5 Feststoffschmiermittel-haltigen Gold-Dispersionsüberzügen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß sie 10-200 g/l eines feinkörnigen Feststoffschmiermittels und 1-30 g/l mindestens eines in sauren und alkalischen, wäßrigen Goldbädern löslichen Isoalkyl-
- 10 sulfats enthalten.
2. Cyanidische Goldbäder nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Feststoffschmiermittel eine Teilchengröße von $\leq 0,1-5 \mu\text{m}$ haben.
- 15 3. Cyanidische Goldbäder nach Anspruch 1 und 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß sie 50-150 g/l des feinkörnigen Feststoffschmiermittels enthalten.
- 20 4. Cyanidische Goldbäder nach Anspruch 1 und 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß sie 5-15 g/l mindestens eines in sauren oder alkalischen Goldbädern löslichen Alkylsulfats enthalten.
- 25 5. Cyanidische Goldbäder nach Anspruch 1 bis 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß sie als Feststoffschmiermittel feinkörnigen Graphit enthalten.
- 30 6. Verfahren zur Herstellung von Feststoffschmiermittel-haltigen Gold-Dispersionsüberzügen mit einem Bad gemäß Anspruch 1 bis 5, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß bei einer Temperatur von 20-70°C und einer Stromdichte von 0,2-40 A/dm² abgeschieden wird.

-9- VPA 80 P 7 5 5 8 E

7. Verwendung eines Bades nach Anspruch 1 bis 6 zum Herstellen von Goldüberzügen bei Relaiskontakten.

8. Verwendung eines Bades nach Anspruch 1 bis 6 zur
5 Herstellung von Goldüberzügen bei Steckverbindern.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0046912

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 6338

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	METAL FINISHING ABSTRACTS, Band 22, Nr. 2, März/April 1980, Seite 102D Hampton Hill & JP - A - 54 89943 (SUWA SEIKOSHA K.K.) 27-12-1977 * Zusammenfassung *	1	C 25 D 3/48 15/02
AD	DE - A - 2 543 082 (SIEMENS) * Insgesamt *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
A	FR - A - 2 434 873 (LEA-RONAL)		C 25 D 3/48 3/62 15/00 15/02
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	26-10-1981	V. LEEUWEN	